

12.11.2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICERECD 13 JAN 2005
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月13日
Date of Application:

出願番号 特願2003-383404
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-383404]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

BEST AVAILABLE COPY

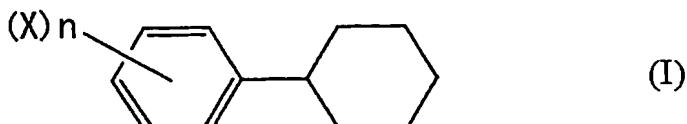
【書類名】 特許願
【整理番号】 YT03Y02AB1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内
【氏名】 安部 浩司
【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内
【氏名】 服部 高之
【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内
【氏名】 松森 保男
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液が2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、下記一般式(I)

【化1】



(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を1重量%～10重量%含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】

前記環状カーボネート類がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項 3】

前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対する分枝アルキルベンゼン化合物の割合が10重量%～100重量%である請求項1記載の非水電解液。

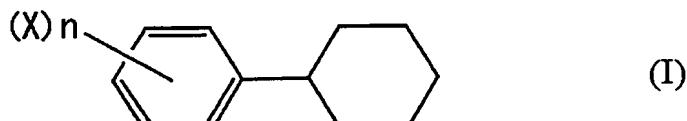
【請求項 4】

前記分枝アルキルベンゼン化合物が、イソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、4-tert-ブチルビフェニル、tert-ペンチルビフェニル、4-tert-ブチルジフェニルエーテル、4-tert-ペンチルジフェニルエーテルから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項 5】

正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液が2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、下記一般式(I)

【化2】



(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物が1重量%～10重量%含有されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記環状カーボネート類がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種以上である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対する分枝アルキルベンゼン化合物の割合が10重量%～100重量%である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記分枝アルキルベンゼン化合物が、イソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン

、tert-ブチルベンゼン、tert-ベンチルベンゼン、4-tert-ブチルビフェニル、tert-ベンチルビフェニル、4-tert-ブチルジフェニルエーテル、4-tert-ベンチルジフェニルエーテルから選ばれる少なくとも1種以上である請求項5記載のリチウム二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の過充電安全性の改善とサイクル時や高温保存時の分解ガスの抑制などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されているリチウム二次電池は、主に、LiCoO₂などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)などのカーボネート類が好適に使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、高電圧、高エネルギー密度の電池が求められており、電池性能と安全性との両方を向上させることができることが難しくなっている。特に、高エネルギー密度の電池においては、従来よりも過充電安全性を向上させることが重要である。また同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持することも難しく、ガス発生による電池の膨れなども多く、電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。今後、高まるエネルギー密度に対して、電池性能を維持しながら、安全性も向上させる優れた二次電池が求められている。

【0004】

従来、非水二次電池の過充電安全性を改善する方法として、有機化合物を少量添加する方法が知られている。これまで、過充電初期に分解して過充電時の安全性を確保するシクロヘキシルベンゼン入り電解液として、例えば、下記特許文献1～3が提案されている。これらの過充電安全性を改善する方法では、高電圧、高エネルギー密度の電池においては、その効果を十分発揮できないという問題がある。

【0005】

【特許文献1】特開2001-15158号公報

【特許文献2】WO2003-063269号公報

【特許文献3】特開2003-217654号公報

【0006】

本発明者らは、前記のようないチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、高電圧、高エネルギー密度を有する電池において、過充電安全性を向上させると同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持させ、ガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

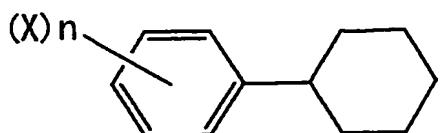
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液が2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、下記一般式(I)

【0008】

【化1】



(I)

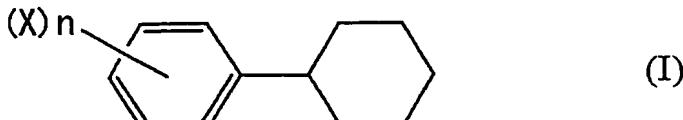
【0009】

(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を1重量%～10重量%含有することを特徴とする非水電解液に関する。

また本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液が2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、下記一般式(I)

【0010】

【化2】



(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物が1重量%～10重量%含有されることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制したリチウム二次電池を提供することができる。

特に、本発明において非水電解液中に非水溶媒として2種以上の環状カーボネート類が含有され、0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物が含有され、かつ、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物が1重量%～10重量%含有されるリチウム二次電池において、過充電安全性と同時に電池性能が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において、非水電解液中に非水電解液中に2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物が1重量%～10重量%含有することが必要であり、これらの相互作用により、電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を実現することができるものである。

【0013】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式(I)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物において、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子を示し、好ましくはフッ素原子、塩素原子であり、最も好ましくはフッ素原子である。

【0014】

前記一般式(I)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の具体例としては、例えばXが1つの場合、1-フルオロー-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロー-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロー-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロー-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。また、Xが2つの場合、1, 2-ジクロロー-3-シクロヘキシルベンゼン、1, 3-ジブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1, 4-ジクロロー-2-シクロヘキシルベンゼン、1, 2-ジフルオロー-4-シクロヘキシルベンゼン、1, 3-ジフルオロー-5-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられ、特に1-フルオロー-4-シクロヘキシルベンゼン、1, 2-

ジフルオロー4-シクロヘキシルベンゼンが好ましい。これらは、1種類だけ使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用しても良い。

【0015】

前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液の重量に対して1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましく、3重量%以上が最も好ましい。また、前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は非水電解液の重量に対して10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましく、5重量%以下が最も好ましい。

【0016】

前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物と共に含有される分枝アルキルベンゼン化合物としては、ベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテルなどのベンゼン環に分枝アルキル基が結合したものが好ましく、特にベンゼン環に分枝アルキル基が結合したものが最も好ましい。

【0017】

分枝アルキルベンゼン化合物の具体例として、例えば、イソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチル（アミル）ベンゼン、4-tert-ブチルビフェニル、tert-ペンチル（アミル）ビフェニル、4-tert-ブチルジフェニルエーテル、4-tert-ペンチル（アミル）ジフェニルエーテルなどが挙げられ、特にシクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチル（アミル）ベンゼンが好ましい。これらは、1種類だけ使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用しても良い。

【0018】

また、前記分枝アルキルベンゼン化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、分枝アルキルベンゼン化合物の含有量は、非水電解液の重量に対して0.01重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましく、0.5重量%以上が最も好ましい。また、分枝アルキルベンゼン化合物の含有量は非水電解液の重量に対して3重量%以下が好ましく、2.5重量%以下がより好ましく、2重量%以下が最も好ましい。

【0019】

更に、前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対する前記分枝アルキルベンゼン化合物の割合は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、25重量%以上が最も好ましい。また、非水電解液中に前記一般式（I）で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対する分枝アルキルベンゼン化合物の割合は、100重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましく、75重量%以下が最も好ましい。

【0020】

前記非水電解液中に含まれる前記環状カーボネート類として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種以上であることが好ましい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる2種以上がより好ましく、特に、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが含有されていることが最も好ましい。

【0021】

非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上が最も好ましい。また、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、50重量%以下が好ましく、4

5重量%以下がより好ましく、40重量%以下が最も好ましい。

【0022】

また、前記非水電解液中の不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート類であるビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの含有量は、0.1重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、1重量%以上が最も好ましい。また、非水電解液中に含有される不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート類の割合は、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下が最も好ましい。

【0023】

本発明で使用されるその他の非水溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン (G B L) 、 γ -バレロラクトン、 α -アンゲリカラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート (D M C) 、メチルエチルカーボネート (M E C) 、ジエチルカーボネート (D E C) 、メチルプロピルカーボネート (M P C) 、ジプロピルカーボネート (D P C) 、メチルブチルカーボネート (M B C) 、ジブチルカーボネート (D B C) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル類、プロピオニ酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジエチルの鎖状エステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、ジビニルスルホン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートなどのS=O含有化合物などが挙げられる。

【0024】

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類と鎖状エステル類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエーテル類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と鎖状エステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、あるいは環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と鎖状エステル類との組み合わせが好ましい。

【0025】

本発明で使用される電解質としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、(CF₂)₂(SO₂)₂NLi、(CF₂)₃(SO₂)₂NLiなどの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩の濃度は、前記の非水溶媒に通常0.3M以上が好ましく、0.5M以上がより好ましく、0.7M以上が最も好ましい。また、これら電解質塩の濃度は、2.5M以下が好ましく、1.5M以下がより好ましく、1.2M以下が最も好ましい。

【0026】

本発明の電解液は、例えば、前記環状カーボネート類を含む非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシリベンゼン化合物および分枝アルキルベンゼン化合物を溶解することにより得られる。

【0027】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解

液の分解によるガス発生の抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

【0028】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有（溶解）させる方法としては、（1）予め非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、（2）注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点-40℃以下であることが好ましく、露点-50℃以下であることが特に好ましい。

【0029】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0030】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 $LiCoO_2$ と $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ と $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ と $LiNiO_2$ のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のように、正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、のような充電終了後の開回路電圧が Li 基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物であり、正極材料として最も好ましくは、CoやNiを含有するリチウム複合金属酸化物を用いることであり、リチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、 $LiCoO_2$ のCoの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

【0031】

正極の導電剤として、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば何でも良い。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チエンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10重量%が好ましく、特に、2～5重量%が好ましい。

【0032】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの接着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0033】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸藏・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、および炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。炭素材料においては、特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン

(P V D F) 、スチレンとブタジエンの共重合体 (S B R) 、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (N B R) 、カルボキシメチルセルロース (C M C) などの接着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0034】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によつても異なるが、透気度が 50~1000 秒 / 100cc が好ましく、100~800 秒 / 100cc がより好ましく、300~500 秒 / 100cc が最も好ましい。透気度が高すぎるとリチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分でなく、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。また、空孔率は 30~60% が好ましく、35~55% がより好ましく、40~50% が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から 5~50 μm が好ましく、10~40 μm がより好ましく、15~25 μm が最も好ましい。

【0035】

本発明においては、有効な添加剤の効果を得るために、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は 3.2~4.0 g / cm³ が好ましく、更に好ましくは 3.3~3.9 g / cm³ 、最も好ましくは 3.4~3.8 g / cm³ である。正極合剤密度が 4.0 g / cm³ を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は 1.3~2.0 g / cm³ 、更に好ましくは 1.4~1.9 g / cm³ 、最も好ましくは 1.5~1.8 g / cm³ の間である。負極合剤層の密度が 2.0 g / cm³ を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

【0036】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、30~120 μm 、好ましくは 50~100 μm であり、前記負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、1~100 μm 、好ましくは 3~70 μm である。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

【0037】

また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一例として挙げられる。

【0038】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が 4.3 V 以上のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、2.5 V 以上とすることができる、さらに 2.8 V 以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常 0.1~3 C の定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40°C 以上で充放電することができるが、好ましくは 0°C 以上である。また、100°C 以下で充放電することができるが、好ましくは 80°C 以下である。

【0039】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いるこ

とができる。その他、電池缶やガスケットなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上）を備えつけていることが好ましい。

【0040】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

【実施例】

【0041】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0042】

実施例1

〔非水電解液の調製〕

EC：ビニレンカーボネット（VC）：MEC（容量比）=28：2：70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロ-4-シクロヘキシリルベンゼンを非水電解液に対して2重量%、シクロヘキシリルベンゼンを1重量%となるように加えた。

【0043】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO₂（正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。格子面（002）の面間隔（d₀₀₂）が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータ（厚さ20μm）を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の二酸化炭素を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5g/cm³であり、負極の電極密度は1.6g/cm³であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は70μmであり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は60μmであった。

この18650電池を用いて、サイクル試験するために、高温（45℃）下、2.2A（1C）の定電流で4.3Vまで充電した後、終止電圧4.3Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2A（1C）の定電流下、終止電圧3.0Vまで放電し充放電を繰り返した。初期放電容量（mAh）は、1-フルオロ-4-シクロヘキシリルベンゼンの如きシクロヘキシリルベンゼン化合物を添加せず、その代わりにシクロヘキシリルベンゼンを非水電解液に対して3重量%添加した1M LiPF₆+EC/VC/MEC（容量比）=28/2/70を電解液として用いた場合（比較例1）と比較して同等であった。200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は82.1%であった。また、200サイクル後のガス発生量は、1-フルオロ-4-シクロヘキシリルベンゼンを使用しない場合（比較例1）と比較して明らかに少ないことが分かった。さらに、サイクル試験を5回繰り返した18650電池を用いて、常温（20℃）下、4.2Vの満充電状態から2.2A（1C）の定電流で続けて充電することにより過充電試験を行い、電池の表面温度が120℃を越えないことを安全性の基準とした結果、電池の表面温度は120℃以下であった。18650電池の作製条件および電

池特性を表1に示す。

【0044】

実施例2

1-フルオロー4-シクロヘキシルベンゼンに代えて1,2-ジフルオロー4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、2重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0045】

実施例3

シクロヘキシルベンゼンに代えてtert-ペンチルベンゼンを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0046】

実施例4

シクロヘキシルベンゼンに代えてtert-ブチルベンゼンを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0047】

実施例5

1-フルオロー4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、1.5重量%使用し、分枝アルキルベンゼン化合物として、tert-ペンチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ1重量%、0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0048】

実施例6

EC:VC:MEC:1,3-プロパンスルトン(PS) (容量比)=28:2:69:1の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロー3-シクロヘキシルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ2重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0049】

実施例7

EC:VC:MEC:シュウ酸エチルメチル(EMO) (容量比)=28:2:69:1の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロー2-シクロヘキシルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ2重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0050】

比較例1

1-フルオロー4-シクロヘキシルベンゼンの如きシクロヘキシルベンゼン化合物を全く添加せず、分枝アルキルベンゼン化合物としてシクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、3重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サ

イズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120°C以下であった。

【0051】

比較例2

1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンの如きシクロヘキシルベンゼン化合物を全く添加せず、分枝アルキルベンゼン化合物としてシクロヘキシルベンゼンに代えてtert-ブチルベンゼンを非水電解液に対して、3重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および200サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。過充電試験は、電池の表面温度が140°Cを超え、tert-ブチルベンゼンを使用しない場合と同じように過充電防止効果はみられなかった。

【0052】

【表1】

	正極	負極	電解液組成 容量比	シクロヘキシルベンゼン化合物 含有量(wt%)	分枝アルキル ベンゼン化合物 含有量(wt%)	過充電 防止効果	200 サイクル 維持率 (%)
実施例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	シクロヘキシル ベンゼン(1)	あり	82.1
実施例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	1, 2-ジフルオロ-4-シ クロヘキシルベンゼン (2)	シクロヘキシル ベンゼン(1)	あり	82.4
実施例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	tert-ペンチル ベンゼン(1)	あり	83.3
実施例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	tert-ブチル ベンゼン(1)	あり	82.8
実施例5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン (1.5)	tert-ペンチル ベンゼン(1) シクロヘキシル ベンゼン(0.5)	あり	83.2
実施例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/PS =28/2/69/1	1-フルオロ-3-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	シクロヘキシル ベンゼン(1)	あり	84.1
実施例7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/EMO =28/2/69/1	1-フルオロ-2-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	シクロヘキシル ベンゼン(1)	あり	82.5
比較例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	なし	シクロヘキシル ベンゼン(3)	あり	74.6
比較例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	なし	tert-ブチル ベンゼン(3)	なし	80.7

【0053】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない

。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明は角型電池、コイン電池またはラミネート式電池にも適用される。

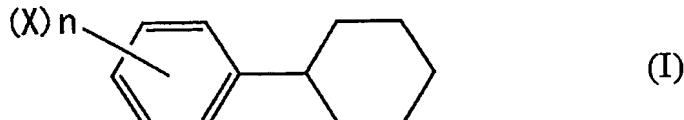
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたりチウム二次電池を提供する

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液が2種以上の環状カーボネート類および0.01重量%～3重量%の分枝アルキルベンゼン化合物を含有し、かつ、下記一般式(I)

【化1】



(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を1重量%～10重量%含有することを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-383404
受付番号	50301876477
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年11月13日
-------	-------------

特願 2003-383404

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏名 宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.